

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-133440

(43)Date of publication of application : 23.05.1995

(51)Int.Cl.

C09C 1/64

C09C 1/64

(21)Application number : 05-279612

(71)Applicant : TOYO ALUM KK  
DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.11.1993

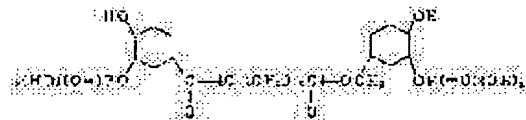
(72)Inventor : YAMAMOTO TAKASHI  
MATSUFUJI TAKASHI  
FUJIWA TAKAAKI  
DAITO TERUMASA

## (54) ALUMINUM PIGMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aluminum pigment having balanced coating stability, coating film color, coating film adhesion and coating film moisture-resistance by forming a molybdic acid coating film on the surface of aluminum flake and adsorbing a specific stabilizing agent to the coating film.

CONSTITUTION: The pigment is produced by coating the surface of aluminum flake with 0.1-10wt.% (in terms of Mo metal based on Al) of molybdic acid and adsorbing a phosphoric acid ester (e.g. the compound of formula) obtained by the esterification reaction of a polyfunctional epoxy compound with a phosphoric acid compound to the molybdic acid coating layer. The amount of the phosphoric acid ester is 0.05-5wt.% in terms of P element based on Al. The pigment is produced preferably by using a water-soluble solvent such as butyl cellosolve, contacting aluminum flake in the solvent with a treating liquid of pH8-9 obtained by dissolving ammonium molybdate in a mixture of water and a water-soluble solvent, adding a treating liquid obtained by dissolving the above phosphoric acid ester in a polar solvent to the obtained treated cake and kneading the mixture.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.11.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3219572

[Date of registration] 10.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-19799

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 14.12.2000

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-133440

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 C 1/64

識別記号

P B M

P B L

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平5-279612

(22) 出願日 平成5年(1993)11月9日

(71) 出願人 000222093

東洋アルミニウム株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 山本 隆嗣

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム顔料

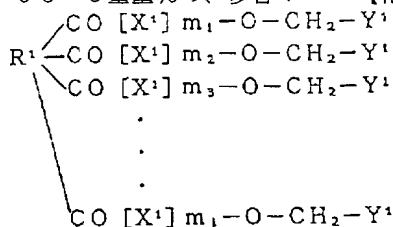
(57) 【要約】

【目的】 塗料安定性、塗膜色調、塗膜密着性および塗膜耐湿性の性能バランスの点で満足できるアルミニウム顔料を提供すること。

【構成】 本発明のアルミニウム顔料は、アルミニウムフレーク表面上に、アルミニウムに対してM o 金属換算量で0. 1~1 0 重量%のモリブデン酸被膜を有し、かつ該被膜の上にアルミニウムに対してP 元素換算量で0. 0 5~5 重量%の、多官能性エポキシ化合物と燐酸化合物のエステル化反応により生成する燐酸エステルを吸着させてなることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウムフレーク表面上に、アルミニウムに対して Mo 金属換算量で 0.1~10 重量%のモリブデン酸被膜を有し、かつ該被膜の上にアルミニウムに対して P 元素換算量で 0.05~5 重量%の、多官\*



[I]

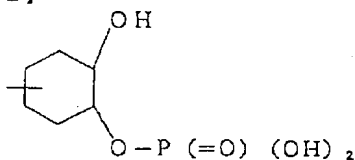
【式中、

R<sup>1</sup> は炭素数 1~30 のアルキル基またはアルケニル基または Y<sup>1</sup> であり、

X<sup>1</sup> は -O- (CR<sup>a</sup> R<sup>b</sup>)。CO- (ここで R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> は同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基またはエチル基であり、c は 4~8 の整数である) であり、

Y<sup>1</sup> は式 (1) :

【化 2】



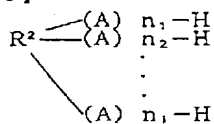
(1)

で表されるリン酸基を有するヒドロキシシクロヘキサン骨格であり、

m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> + m<sub>3</sub> ..... m<sub>i</sub> は 0~30 である】 : 一般式 30

【II】 :

【化 3】



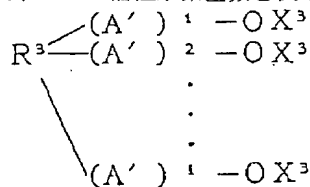
【II】

【式中、

R<sup>2</sup> は i 個の活性水素を有する有機化合物の残基であり、

n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub> ..... n<sub>i</sub> はそれぞれ 0 または 1~30 の整数でその和は 1~100 であり、

i は 1~10 の整数で、R<sup>2</sup> の活性水素基数を表し、 ※



【III】

【式中、

50 R<sup>3</sup> は炭素数 1~20 のアルキル基またはアルケニル基

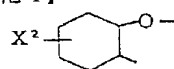
\* 能性エポキシ化合物とリン酸化合物のエステル化反応により生成するリン酸エステルを吸着させてなることを特徴とするアルミニウム顔料。

【請求項 2】 リン酸エステルが一般式 [I] :

【化 1】

※ A は式 (2) :

【化 4】

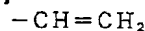


(2)

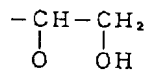
で表される置換基 X<sup>2</sup> を有するオキシシクロヘキサン骨格であり、

20 X<sup>2</sup> は式 (3) ~ (6) :

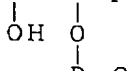
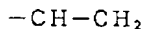
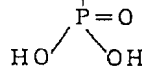
【化 5】



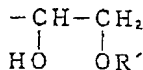
(3)



(4)



(5)



(6)

(ここで R<sup>2</sup> は水素原子、アルキル基、アルキルカルボニル基またはアリールカルボニル基である) で表される基のいずれかであるが、式 (4) または (5) で表されるリン酸基を有する基が一般式 [II] で表される化合物中に 1 個以上含まれるものとする】 : 一般式 [III] :

【化 6】

であり、  
A' は炭素数 1～20 のアルキル基またはアルケニル基  
であり、

$X^3$  は  $-P(=O)(OH)_2$  であり、  
i は 1～10 の整数である] のいずれかで表わされるこ  
とを特徴とする請求項 1 記載のアルミニウム顔料。

【請求項 3】 請求項 1 記載のアルミニウム顔料を配合  
する水性メタリック塗料またはインキ。

【請求項 4】 請求項 1 記載のアルミニウム顔料を含有  
するメタリック塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水性メタリック塗料や水  
性インキ等に配合して使用されるアルミニウム顔料に関  
する。

【0002】

【従来の技術】 水性メタリック塗料や水性インキ等に配  
合されるアルミニウム顔料に関しては、多くの技術が公  
知である。

【0003】 例えば、特公昭 34-9729 号公報に  
は、アルミニウム顔料を燐酸もしくは燐酸塩の水溶液で  
処理する方法が開示されている。この処理によると水素  
ガス発生を十分抑止でき、塗料安定性を有するアルミニ  
ウム顔料が得られるが、処理により塗膜の色調が損なわ  
れる上に、温水に浸漬した後に塗膜の色調が白く変化し  
てしまうため塗膜耐湿性の点で欠陥があった。特公昭 6  
0-8057 号公報には、燐酸のラウリルアルコール等  
とのエステルでアルミニウム顔料を処理する方法が開示  
されている。この処理によると塗料安定性を有しかつ塗  
膜の色調も良好なアルミニウム顔料が得られるが、塗膜  
密着性（顔料と塗料樹脂との密着性）が非常に悪いとい  
う致命的な欠陥があった。

【0004】 アルミニウム顔料を有機官能基で修飾した  
酸性燐酸エステルで処理する技術もいくつか公知である  
が、いずれも満足な物性を得るには至っていない。特公  
昭 60-15466 号公報には、燐酸エステルを芳香族  
環を含む官能基およびアミノ基により修飾することが開  
示されているが、塗膜密着性の改善は十分ではない。特  
公昭 61-29607 2 号公報には、修飾基の末端にカル  
ボキシル基を導入することが開示されているが、この  
場合得られるアルミニウム顔料は塗料安定性も塗膜密着  
性も不満足であった。

【0005】 特公平 1-54386 号公報には、アルミ  
ニウム顔料のクロム酸による処理が開示されている。こ  
の処理によると塗料安定性を有しかつ塗膜の色調も優れ  
たアルミニウム顔料が得られ、塗膜密着性も実用可能な  
レベルまで改善され得る。しかしながら、この処理は反  
応性が高く、粒度の細かいアルミニウムフレークは処理  
する際に溶解してしまうため、 $D_{50} < 20 \mu m$  程度の粒  
度の細かいアルミニウム顔料を製造し難いし、6 価クロ

ム化合物を使うため労働衛生上および環境保全上大きな  
問題を残している。

【0006】 特開昭 61-47771 号公報には、フィ  
ルム形成性重合体と未処理のアルミニウム粉顔料および  
水性希釈媒質を含有する含水被覆組成物中に、特定のエ  
ポキシ樹脂と燐酸の反応生成物からなる発泡抑制剤を配  
合することが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記  
した従来技術の欠陥を持たず、塗料安定性、塗膜色調、  
塗膜密着性および塗膜耐湿性の性能バランスの点で満足  
できるアルミニウム顔料を提供することにある。

【0008】

【問題を解決するための手段】 上記した問題を解決する  
ために検討を行ったところ、アルミニウムフレーク表面  
上に、アルミニウムに対して Mo 金属換算量で 0.1～  
10 重量% のモリブデン酸被膜を有し、かつ該被膜の上  
にアルミニウムに対して P 元素換算量で 0.05～5 重  
量% の、多官能性エポキシ化合物と燐酸化合物のエステ  
ル化反応により生成する燐酸エステルを吸着させること  
により、塗料安定性、塗膜色調、塗膜密着性および塗膜  
耐湿性の性能バランスの点で満足できるアルミニウム顔  
料が提供され得ることを見いだした。

【0009】 本発明は、モリブデン酸による処理（以  
下、1 次処理という）と多官能性エポキシ化合物と燐酸  
化合物のエステル化反応により生成する燐酸エステル  
（以下、安定化剤という）による処理（以下、2 次処理  
という）との組み合わせを特徴とする。本発明の特徴で  
ある 1 次処理と 2 次処理との組み合わせは新規であり、  
前掲した特開昭 61-47771 号公報にはアルミニウ  
ム顔料と特定のエポキシ樹脂と燐酸の反応生成物からな  
る発泡抑制剤を接触させることが開示されているもの  
の、該接触前にアルミニウム顔料を予備処理することは  
教示されていない。

【0010】 本発明の 1 次処理は、水溶性溶剤中でアル  
ミニウム顔料と 1 次処理剤とを接触させることからな  
る。使用可能な水溶性溶剤としては、エチレングリコー  
ルモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレ  
ングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコー  
ルモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチ  
ルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテ  
ル、イソプロピルアルコールなどが例示できる。

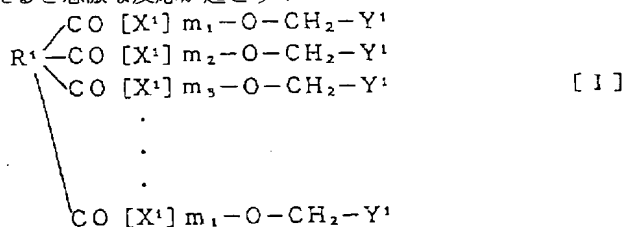
【0011】 本発明の 1 次処理に供されるアルミニウム  
顔料は、ボールミルやアトライターミル中で粉碎媒体の  
存在下、粉碎助剤を用いて粉碎、摩砕して製造されたア  
ルミニウムフレークである。色調の点から、平均粒径  
（ $D_{50}$ ）が 1～50  $\mu m$  程度、特に 10～30  $\mu m$  程度  
のものが好ましい。粉碎助剤としては、通常オレイン  
酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ラウリン酸、パ  
ルミチン酸、ミリスチン酸などの高級脂肪酸のほか、脂

肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族アルコールが使用される。また、粉碎媒体としては、ミネラルスピリット、ソルベントナフサなどの高引火点の鉱物油が使用される。

【0012】アルミニウムフレークは、処理液に湿潤しやすいように予め処理の際に使用される水溶性溶剤で洗浄しておくことが望ましい。特に粉碎媒体が処理液と相溶性がない場合は、予め洗浄をかねて溶剤置換しておくことが有効である。

【0013】1次処理剤としてはモリブデン酸アンモニウムが望ましい。モリブデン酸アンモニウムは、オルト体、メタ体、パラ体のいずれも使用可能である。モリブデン酸アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩は水に易溶性であるが、アルカリ性が強すぎてアルミニウムの処理には適さない上に、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属が被膜内に残留すると塗膜物性に悪影響を与える恐れがあるのであまり好ましくない。モリブデン酸アンモニウムを水と水溶性溶剤の混合液に数%以下（例えば0.4%）の濃度になるように溶解した処理液を使用するのがよい。

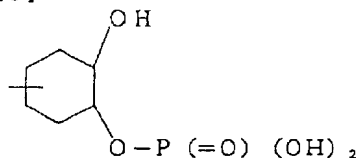
【0014】上記アルミニウムフレークを処理液と反応させる際、処理液はアルカリ性であることが重要である。通常処理液のpHは7~10、好ましくは7.5~9.5、さらに好ましくは8~9である。pHが7未満では、アルミニウムとの反応が遅々として進まず（不動領域を越えた酸性ではアルミニウムは溶解してしまう）、一方、pHが10を越えると急激な反応が起こり\*



【0020】〔式中、R<sup>1</sup> は炭素数1~30のアルキル基またはアルケニル基またはY<sup>1</sup> であり、X<sup>1</sup> は-O-（CR<sup>a</sup> R<sup>b</sup>）。CO-（ここでR<sup>a</sup> およびR<sup>b</sup> は同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基またはエチル基であり、cは4~8の整数である）であり、Y<sup>1</sup> は式（1）：

【0021】

〔化8〕



（1）

【0022】で表される燐酸基を有するヒドロキシシクロヘキサン骨格であり、m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> + m<sub>3</sub> …… m<sub>i</sub> は0

\*色調の優れたアルミニウム顔料は決して得られない。

【0015】1次処理は反応系から水と未反応物を除去することによって完了する。反応完了後、洗浄濾過してから2次処理が施される。1次処理したアルミニウム顔料のケーキが水を含んでいる場合は、2次処理を施す前に水を上記水溶性溶剤で置換するのが望ましい。この段階で貯蔵したいときには、洗浄濾過後上記水溶性溶剤などに分散させればよい。

【0016】1次処理により生成したモリブデン酸被膜はアルミニウムに対してMo金属含有量で0.1~10重量%の範囲にある。下限値未満では、塗料安定性に乏しく、水性塗料中での水との反応による水素ガスの生成を十分抑止できず、一方上限値を越えると塗膜が厚くなりすぎるために塗膜の色調が逆に悪くなる。好ましい範囲は0.1~3重量%である。

【0017】本発明の2次処理は、1次処理されたアルミニウム顔料を安定化剤で処理することからなる。この2次処理に使用される安定化剤は多官能性エポキシ化合物と燐酸化合物のエステル化反応により生成する燐酸エステルである。前記燐酸エステルは、特願平5-191745号、特願平5-191746号および特願平5-191747号に記載されており、下記一般式〔I〕~〔III〕のいずれかで表される。

【0018】一般式〔I〕：

【0019】

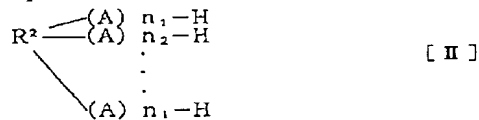
〔化7〕

~30である】。

【0023】一般式〔II〕：

【0024】

〔化9〕

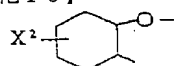


【0025】〔式中、R<sup>2</sup> はi個の活性水素を有する有機化合物の残基であり、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub> …… n<sub>i</sub> はそれぞれ0または1~30の整数でその和は1~100であり、iは1~10の整数で、R<sup>2</sup> の活性水素基数を表し、

Aは式（2）：

【0026】

【化10】

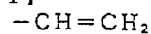


(2)

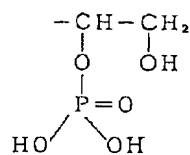
【0027】で表される置換基 $X^2$ を有するオキシシクロヘキサン骨格であり、 $X^2$ は式(3)～(6)：

【0028】

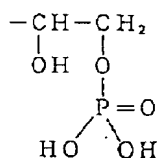
【化11】



(3) 10

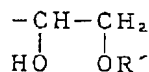


(4)



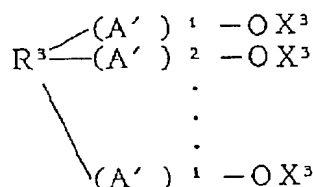
(5)

20



(6)

\*



[ III ]

【0032】〔式中、 $R^3$ は炭素数1～20のアルキル基またはアルケニル基であり、 $A'$ は炭素数1～20のアルキル基またはアルケニル基であり、 $X^3$ は $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ であり、 $i$ は1～10の整数である〕。

【0033】一般式〔I〕を有する磷酸エステルを表

\*【0029】（ここで $R'$ は水素原子、アルキル基、アルキルカルボニル基またはアリールカルボニル基である）で表される基のいずれかであるが、式(4)または(5)で表される磷酸基を有する基が一般式〔II〕で表される化合物中に1個以上含まれるものとする〕。

【0030】一般式〔III〕：

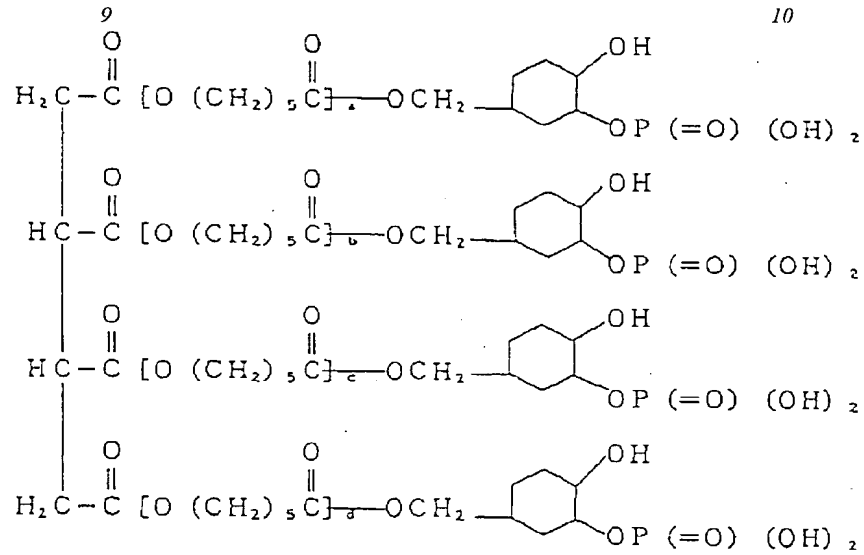
【0031】

【化12】

的な化合物としては、式(I-1)を有するエポキシ化合物（ダイセル化学製、エポリドGT400）の磷酸付加物

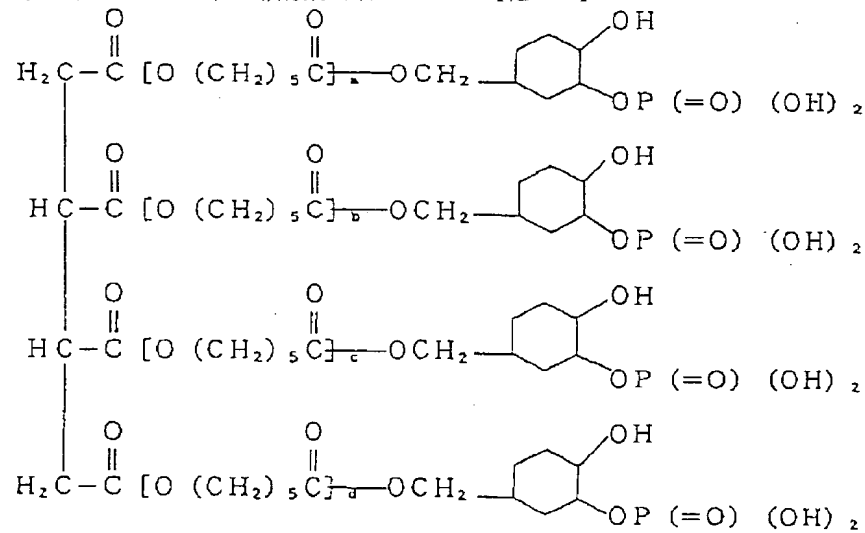
【0034】

【化13】



但し、 $a+b+c+d=0$ を示す。

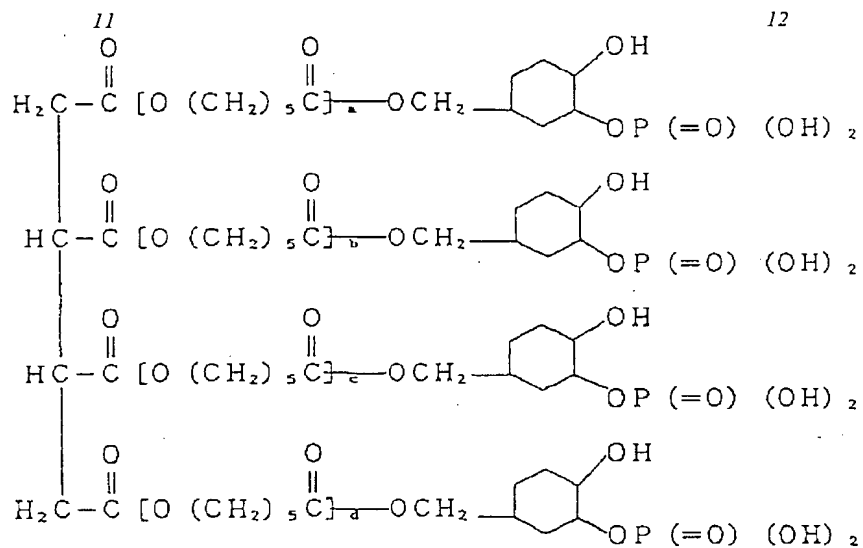
【0035】式 (I-2) を有するエポキシ化合物 (ダ 20 \* 【0036】  
イセル化学製、エポリド GT 401) の燐酸付加物 \* 【化14】



但し、 $a+b+c+d=1$ を示す。

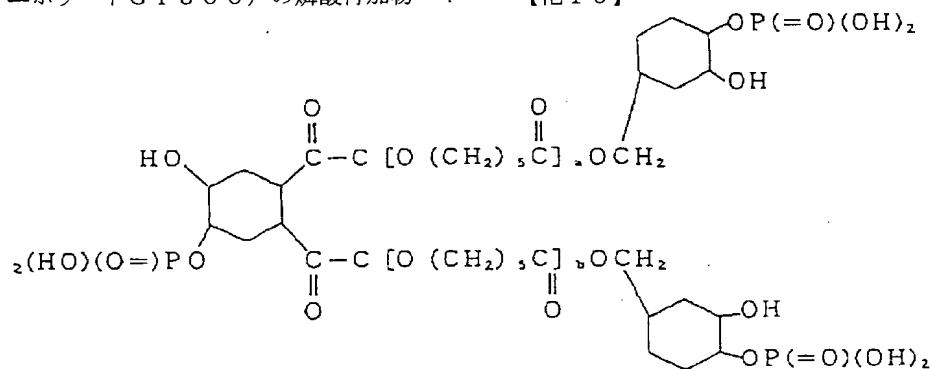
【0037】式 (I-3) を有するエポキシ化合物 (ダ  
イセル化学製、エポリド GT 403) の燐酸付加物

【0038】  
【化15】



但し、 $a + b + c + d = 3$ を示す。

【0039】式(1-4)を有するエポキシ化合物(ダ  
イセル化学製、エポリドGT300)の燐酸付加物 \* 【0040】  
【化16】

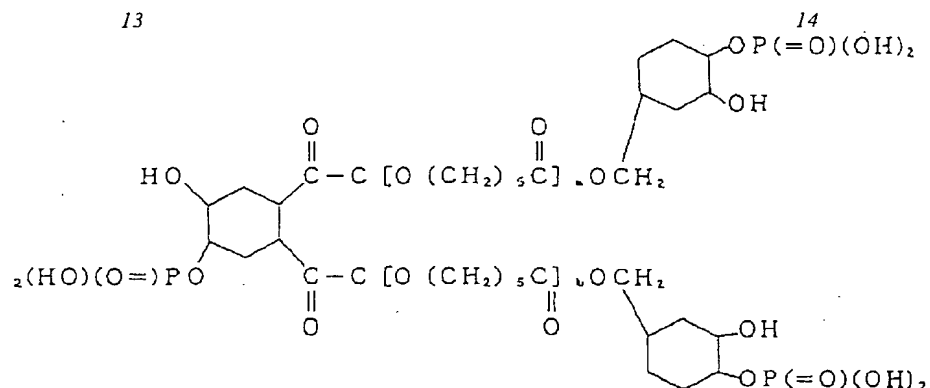


$$a + b = 0$$

【0041】式(1-5)を有するエポキシ化合物(ダ 40 【0042】  
イセル化学製、エポリドGT302)の燐酸付加物 【化17】

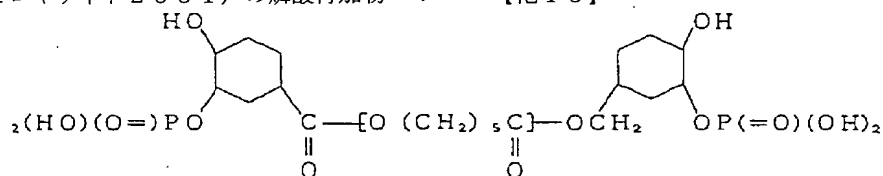


13

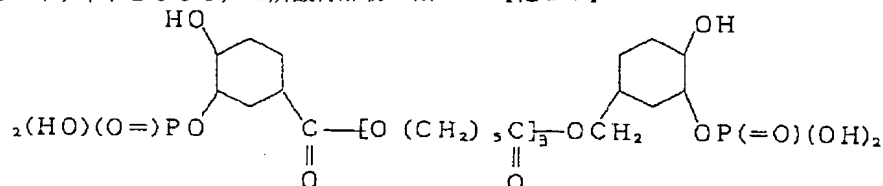


$$a + b = 2$$

【0043】式 (I-6) を有するエポキシ化合物 (ダイセル化学製、セロキサイド 2081) の燐酸付加物 \* 【0044】  
\* 【化18】

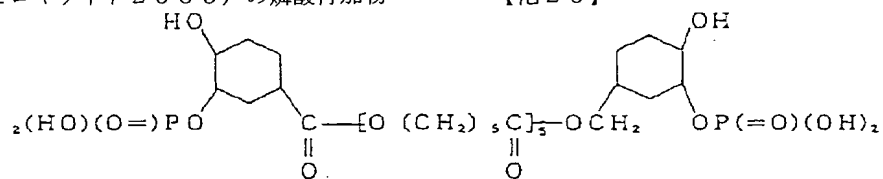


【0045】式 (I-7) を有するエポキシ化合物 (ダイセル化学製、セロキサイド 2083) の燐酸付加物 ※ 【0046】  
※ 【化19】



$$n = 3$$

【0047】式 (I-8) を有するエポキシ化合物 (ダイセル化学製、セロキサイド 2085) の燐酸付加物 【0048】  
【化20】

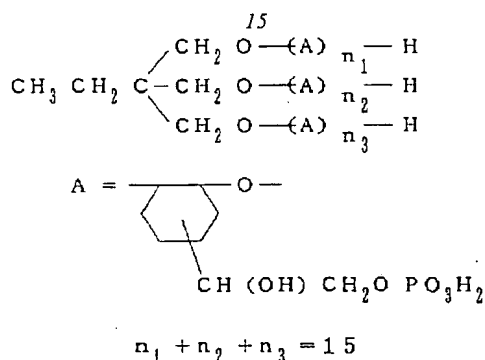


【0049】が例示される。

【0050】一般式 [II] を有する燐酸エステルの代表的な化合物としては、脂環式エポキシ化合物 (ダイセル化学製、HEPE 3150) の燐酸付加物

【0051】

【化21】



【0052】が例示される。

【0053】一般式 [III] を有する磷酸エステル代表的な化合物としては、プロピレングリコールジグリシジルエーテルの磷酸付加物、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルの磷酸付加物、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルの磷酸付加物およびペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルの磷酸付加物が例示される。

【0054】本発明の2次処理で安定化剤として使用される磷酸エステルの製造方法は、前掲した特願平の各出願明細書に記載されているので参照されたい。

【0055】本発明の2次処理は、安定化剤をイソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの極性溶剤に溶解してミキサーなどの混練装置中の1次処理ケーキに対して所定の量添加して混練することが望ましい。安定化剤の添加量としてはアルミニウムに対して磷酸含有量が0.05~5重量%、好ましくは0.1~1重量%の比率が望ましい。添加量が0.05重量%未満の場合は塗料のガス発生を抑制するに不十分であり、5重量%を越えると塗膜耐湿性が低下して耐温水テスト後の色調や塗膜密着性の低下を招くこととなる。

【0056】このように2次処理して得られたアルミニウム顔料は、表面をM<sub>0</sub>金属換算量で0.1~10重量%のモリブデン酸皮膜で被覆されており、さらにその表面をアルミニウムに対して磷酸含有量が0.05~5重量%の量の安定化剤で被覆された2重構造を有する。

【0057】

【効果】本発明では、モリブデン酸による1次処理と安定化剤による2次処理との相乗効果により、2次処理に使用される安定化剤の効果がより一層高められる。安定化剤の添加量を大きく減少させることができるので、燐系添加剤に起因する欠陥（耐温水テスト後の塗膜色調、塗膜密着性の低下）が最小限に抑えられ、従来にない塗料安定性、塗膜色調、塗膜密着性および塗膜耐湿性の良好な性能バランスを有するアルミニウム顔料を得ることができる。

【0058】また、本発明の安定化剤は、その1つの出発原料成分である多官能性エポキシ化合物が塗膜中に焼

付けられたときにその強い凝集力でアルミニウム顔料と塗料樹脂との間の密着性を保持する役割を有し、従来から使用されている磷酸エステルなどの燐系化合物を使用した場合の欠陥であった塗膜密着性が改善され得る。

【0059】アルミニウム粉顔料にエポキシ樹脂と磷酸の反応生成物からなる発泡抑制剤を接触させることを開示している特開昭61-47771号公報の場合、顔料に1次処理を施していないため抑制剤の効果が十分に発揮されず、塗料安定性、耐温水テスト後の塗膜の色調や塗膜密着性等全てにわたって満足な性能を有するアルミニウム顔料を得ることは困難である（後記比較例4参照）。また、同公報では燐系化合物による欠陥を抑えるためにエポキシ樹脂の種類をかなり限定しているが、それでも必ずしも十分な性能は得られていない。本発明ではアルミニウム顔料に1次処理を施しているために前述のように燐系化合物の欠陥を大幅に減少させ得ることができ、エポキシ化合物の構造に影響される度合が少なく、安定化剤は広範囲から選択することができる。

【0060】

【実施例】以下、実施例を参照して本発明を更に説明する。

【0061】

参考例1：安定化剤A（一般式IIの化合物）の生成

エポキシ樹脂（ダイセル化学工業（株）製 EHP E 3150）40gとプロピレングリコールモノプロピルエーテル40gの混合物を、85%磷酸100gに5酸化2燐40gの比率で混合調整した100%磷酸21.5gとプロピレングリコールモノプロピルエーテル26.0gの混合物に約1時間かけて滴下し、この反応の際に温度は約90℃まで上昇した。温度は反応熱により上昇するが発熱終了後、約2時間90℃になるように一定に温度を保持した。反応終了後、冷却して固形分を65%になるようにプロピレングリコールモノプロピルエーテルを添加して調整した。冷却後の反応粗液のオキシラン酸素濃度は0であった。

【0062】

参考例2：安定化剤B（一般式Iの化合物）の生成

エポキシ樹脂（ダイセル化学工業（株）製 セロキサイド2085）40gとプロピレングリコールモノプロピルエーテル16gの混合物を、85%磷酸100gに5酸化2燐40gの比率で混合調整した100%磷酸8.5gとプロピレングリコールモノプロピルエーテル25gの混合物に約1時間かけて滴下した。安定化剤Aと同様に発熱終了後、約2時間90℃になるように一定に温度を保持した。反応終了後、冷却して固形分を65%になるようにプロピレングリコールモノプロピルエーテルを添加して調整した。冷却後の反応粗液のオキシラン酸素濃度は0であった。

【0063】

参考例3：安定化剤C（一般式IIIの化合物）の生成

17

ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル 40 g  
を、85% 燐酸 100 g に 5 酸化 2 燐 40 g の比率で混  
合調整した 100% 燐酸 25.6 g とプロピレングリコ  
ールモノプロピルエーテル 64 g の混合物に約 1 時間か  
けて滴下した。安定化剤 A と同様に発熱終了後、約 2 時  
間 90℃ になるように一定に温度を保持した。反応終了  
後、冷却して固形分を 65% になるようにプロピレング  
リコールモノプロピルエーテルを添加して調整した。冷  
却後の反応粗液のオキシラン酸素濃度は 0 であった。

【0064】

参考例 4：安定化剤 D（比較化合物）の生成

本参考例で生成した化合物は特開昭 61-47771 号  
公報の実施例 1 に準じて生成した。

【0065】エポキシ樹脂（油化シエルエポキシ（株）  
製 エピコート 828）42 g とフェニルグリシジルエ  
ーテル 33.2 g の混合物を 88% オルト燐酸 24.6  
g とトリエチルアミン 0.2 g の混合物中に約 1 時間か  
けて滴下した。この反応の際に温度は約 120℃ まで上  
昇した。温度は反応熱により上昇するが発熱終了後、約  
2 時間 110℃ になるように一定に温度を保持した。反  
応終了後、冷却しつつ生成物が粘稠性を保持している内  
に固形分 65% になるようにプロピレングリコールモノ  
プロピルエーテルを添加して希釈調整した。その後この  
生成物をトリエチルアミン 19.7 g で中和した。冷却  
後の反応粗液のオキシラン酸素濃度は 0 であった。

【0066】実施例 1～9

<アルミ顔料の 1 次処理> 容量 3 リットルのビーカー  
に、アルミニウムフレーク（東洋アルミニウム（株）製  
アルペースト 7675 NS,  $D_{50}=14\mu m$ ）をアル  
ミニウム分が 200 g になるように秤取し、これに 1 リ  
ットルのプロピレングリコールモノメチルエーテルを添  
加して 400 rpm で攪拌しながらアルミニウムフレー  
クを分散させ、全体を冷却して液温 18℃ とした。それ  
から、あらかじめ 200 ml の脱イオン水に 5.0 g の  
パラモリブデン酸アンモニウムを溶解させた反応液を徐  
々に添加し、400～450 rpm で攪拌を続けながら  
pH 8.5 で、液温 15～20℃ の範囲で 1 時間反応さ\*

トリエチルアミンで中和した水溶性アクリル樹脂 （三井東圧化学（株）製 アルマテックス（登録商標）WA911）	58.43 g
メラミン樹脂 （三井サイアナミッド（株）製 サイメル（登録商標）350）	8.80 g
アルミニウム顔料（金属 Al 換算）	6.00 g
脱イオン水	80.00 g

を十分攪拌し、手分散の後、ディスパーにより 1000  
rpm×約 10 分間攪拌して分散する。その後、10%  
トリエチルアミンで pH を 8.6 に調整する。脱イオン  
水を用いて #4 フォードカップで 19～20 秒に粘度調

アクリル樹脂

（大日本インキ化学工業（株）製 アクリディック（登録商標）  
A-345）

18

\* せた。それから、脱イオン水で 3 回デカンテーションを  
繰り返し、アンモニウムイオンと未反応のパラモリブデ  
ン酸アンモニウムを溶出してから、ガラスフィルターを  
用いて吸引濾過した。続いてフィルター上のアルミニウ  
ムフレークを上記プロピレングリコールモノメチルエー  
テルで 3 回洗浄して完全に水を除去してから最後に吸引  
濾過して 1 次処理アルミニウム顔料を得た。

【0067】<アルミ顔料の 2 次処理> こうして得られ  
た 1 次処理アルミニウム顔料をミキサー中で表 1 に示す  
量の安定化剤とブチルセロソルブを添加して 30 分間混  
練処理して 50℃ 恒温槽中で 2 日間熟成させた。

【0068】2 次処理アルミニウム顔料の Mo 含有量は  
ICP 発光分光分析法を用いて定量し、アルミニウムに  
対する Mo 金属換算量で表 1 に示した。また、同表中の  
P 含有量は計算値である。

【0069】比較例 1

実施例 1 の 1 次処理に供したアルミニウムフレーク（東  
洋アルミニウム（株）製 アルペースト 7675 NS,  
 $D_{50}=14\mu m$ ）を水性樹脂に分散しやすいようにプロ  
ピレングリコールモノメチルエーテルに溶剤置換したも  
の。

【0070】比較例 2

実施例 1 の 1 次処理に供したアルミニウムフレーク（東  
洋アルミニウム（株）製 アルペースト 7675 NS,  
 $D_{50}=14\mu m$ ）に 1 次処理のみを施したもの。

【0071】比較例 3

市販の水性アルペースト WXM7675（東洋アルミニ  
ウム（株）製）

比較例 4

30 実施例 1 の 1 次処理に供したアルミニウムフレーク（東  
洋アルミニウム（株）製 アルペースト 7675 NS,  
 $D_{50}=14\mu m$ ）に安定化剤 D による 2 次処理のみを施  
したもの。

【0072】試験例

水性メタリックベース塗料の調製

次の原料：

整する。

【0073】油性クリヤー塗料の調製

次の原料：

130 g

19

メラミン樹脂

(大日本インキ化学工業(株)製スーパーベッカミン(登録商標)

L-117-60)

ソルベッソ(登録商標) 100

20

50g

70g

を手分散した。調製後のクリアー塗料の粘度は#4フォードカップで20秒であった。

#### 【0074】塗装方法

米国SPRAYMATION社製自動エアークラリアー塗装パネル作製装置310741型に、岩田塗装機工業(株)製SA-71スプレーガンを使用して、予めプライマーを塗装した鋼板に、水性メタリックベース塗料を乾燥膜厚13 $\mu$ mとなるように塗装し、90℃のエアークラリアーオープン中で10分間予備乾燥を行い、その上に油性クリヤー塗料を乾燥膜厚40 $\mu$ mとなるように塗布した後、160℃のエアークラリアーオープン中で30分間焼付けすることにより硬化させたものを試験片とした。

#### 【0075】試験項目

##### 1. 塗料安定性

粘度調整前の水性メタリックベース塗料80gをフラスコに採取し、50℃に調整した湯煎器内で10日間の水素ガス累積発生量を観察した。ガス発生量が少ないほど塗料安定性が良いことを示す。

#### 【0076】2. 塗膜初期特性

塗装の終了した試験片の色調、すなわち塗膜の光沢(I/V値)を関西ペイント(株)製測色機「アルコープ」LMR-100型を用いて評価した。塗膜密着性はASTM D3359 B法に準じて6段階評価した。一般的評価で3B以上が合格である。

#### 【0077】3. 塗膜の耐温水性

試験片を50℃の温水に10日間浸漬後、塗膜の密着性を上記と同様に評価し、50℃の温水に10日間浸漬前後の塗膜密着性の変化を調べた。また、浸漬部分の白化度合いを非浸漬部分の色調と比較評価した。白化度合いの評価は目視で行い、結果は、全く色調に変化無しと認められたものは二重丸、わずかの差しか認められなかったものは一重丸、ボーダーラインは三角印、許容できない変色はバツ印で表記した。

#### 【0078】

##### 【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
7# 顔料 の 2次処理	100 重量部 A アルミニウム顔料 (NV75%) 安定化剤の種類 安定化剤の量 (NV65%) ブチルセロソルブ Mo含有量 P含有量	100 重量部 A 5.2 重量部 31.2 重量部 0.67 % 0.2 %	100 重量部 A 10.4 重量部 26.0 重量部 0.67 % 1.0 %	100 重量部 B 4.4 重量部 32.0 重量部 0.67 % 0.2 %	100 重量部 B 10.9 重量部 25.5 重量部 0.67 % 0.5 %	100 重量部 B 21.9 重量部 14.5 重量部 0.67 % 1.0 %	100 重量部 C 1.9 重量部 34.5 重量部 0.67 % 0.2 %	100 重量部 C 4.1 重量部 31.7 重量部 0.67 % 0.5 %	100 重量部 C 9.4 重量部 27.0 重量部 0.67 % 1.0 %
塗料化	A1含有率 (%) 混練後熟成 50℃×2 日 10.90 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.0	55.0 50℃×2 日 10.90 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.6	55.0 50℃×2 日 10.90 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.0	55.0 50℃×2 日 10.90 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.4	55.0 50℃×2 日 10.90 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.5	55.0 50℃×2 日 10.90 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.8	55.0 50℃×2 日 10.90 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.5	55.0 50℃×2 日 10.90 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.3	55.0 50℃×2 日 10.90 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.7

ワニスA #1) アルマテックスWA911 (三井東圧化学 (株) 製 水溶性アクリル樹脂)  
ワニスB #2) サイメル 350 (三井サイアナミッド (株) 製 メラミン樹脂)

【0079】

【表2】

表 1 ( 続 き )

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
アルミ顔料 の 2 次 処 理	アルペースト7675NS  安定化剤の種類 安定化剤の量 (NV65%) ブチルセロソルブ Mo 含有量 P 含有量 Al 含有率 (%) 混練後熟成	1 次 処 理 A I 顔 料  0.67 % 0 % 75.0	アルペーストWYN7675  0 % 0.32 % 65.0	アルペースト7675NS 100 重量部  D 4.4 重量部 13.6 重量部 0 % 0.33 % 55.0 50℃×2日	アルペースト7675NS 100 重量部  A 5.2 重量部 12.8 重量部 0 % 0.5 % 55.0 50℃×2日
塗 料 化	アルミニウム顔料 (金属Al量) ワニス A #1) トリエチルアミン ワニス B #1) 脱イオン水 pH (調整後) 粘度 (sec)	8.00 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.0	9.23 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.3	10.90 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.7	10.90 (6.0) 56.32 2.11 8.8 80.0 8.6 19.7

【表3】

ワニスA #1) アルマテックスWA911 (三井東圧化学 (株) 製 水溶性アクリル樹脂)

ワニスB #2) サイメル 350 (三井サイアナミッド (株) 製 メラミン樹脂)

表 2

	ガス発生量 (ml/1gAl)	塗膜特性			
		初期		温水浸漬後	
		I V値	密着性	白化度	密着性
実施例 1	0.22	265	5 B	◎	5 B
実施例 2	0.11	235	5 B	◎	5 B
実施例 3	0.0	228	5 B	○	5 B
実施例 4	2.9	252	5 B	◎	5 B
実施例 5	0.0	258	5 B	○	5 B
実施例 6	0.0	234	5 B	△	5 B
実施例 7	0.0	252	5 B	○	5 B
実施例 8	0.0	258	5 B	○	5 B
実施例 9	0.0	234	5 B	△	5 B
比較例 1	20.0>	271	5 B	◎	5 B
比較例 2	6.4	228	5 B	◎	3 B
比較例 3	0.76	267	5 B	×	5 B
比較例 4	2.88	283	5 B	×	3 B
比較例 5	5.5	238	5 B	△	3 B

フロントページの続き

(72)発明者 松藤 ▲隆▼

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8

号 東洋アルミニウム株式会社内

(72)発明者 藤輪 高明

広島県大竹市玖波 4 丁目 13 番 5 号

(72)発明者 大東 照政

大阪府堺市浜寺南町 3 丁目 4 番 1 号